

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-2967

(P2003-2967A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 G 69/28

C 0 8 G 69/28

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-189939 (P2001-189939)

(22) 出願日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 吉田 秀和

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

東洋紡績株式会社本社内

(72) 発明者 丸山 岳

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株

式会社ポリマー開発センター内

(74) 代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ポリアミド樹脂の製造方法、特にゲル化が抑制されたポリアミド樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 ジアミン成分の70モル%以上がm-キシリレンジアミンであり、かつ、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の合計の二級アミドに基づく窒素に対するモル比 (モル%) で表わされる三級窒素の含有量が0.5モル%以下であるポリアミド樹脂の製造方法であって、原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程から主として構成される連続工程からなり、原料調合工程からアミド化工程へジカルボン酸及びジアミンを供給する際の供給精度C/A (モル比: ジカルボン酸/ジアミン酸) が1.025~0.975の範囲であり、かつ、アミド化工程においてジアミンとジカルボン酸より生成するアミノカルボン酸塩の水溶液濃度である塩濃度が80wt%以上であり、さらに、原料のアミド化工程への供給開始からポリアミド樹脂の取り出しまでに要する時間である滞留時間が210分以下であることを特徴とするポリアミド樹脂

の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジアミン成分の 70 モル%以上が m -キシリレンジアミンであり、かつ、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の合計の二級アミドに基づく窒素に対するモル比（モル%）で表わされる三級窒素の含有量が 0.5 モル%以下であるポリアミド樹脂の製造方法であって、原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程から主として構成される連続工程からなり、原料調合工程からアミド化工程へジカルボン酸及びジアミンを供給する際の供給精度 C/A （モル比：ジカルボン酸/ジアミン酸）が 1.025～0.975 の範囲であり、かつ、アミド化工程においてジアミンとジカルボン酸より生成するアミノカルボン酸塩の水溶液濃度である塩濃度が 80 wt % 以上であり、さらに、原料のアミド化工程への供給開始からポリアミド樹脂の取り出しまでに要する時間である滞留時間が 210 分以下であることを特徴とするポリアミド樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアミド樹脂の製造方法、特にゲル化が抑制されたポリアミド樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 食品、飲料品、医薬品、化粧品などの酸素による食味や風味、効能の変化を抑制して長期の保存安定性を目的として種々の酸素バリアー性素材が開発されている。このような酸素バリアー性素材としては、例えば、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデンなどが挙げられる。

【0003】 特に、例えば、 m -キシリレンジアミン（以下、MXD と略することもある）とアジピン酸（以下、AA と略することもある）を構成成分とするポリ- m -キシリレンジアジパミド（MXD-6）などの、 m -キシリレンジアミン（MXD）をジアミン成分とするポリアミドは優れた酸素バリアー性を有する素材として注目されている。

【0004】 ところが、MXD をジアミン成分とするポリアミドはゲル化し易いという欠点を有する。このゲル化物はポリアミド樹脂の製造時に重合釜に堆積して釜汚れの原因となる。重合釜の汚れは釜を開放して清掃するしか方法が無く、清掃に要する時間と費用はコスト等の点から無視できない。また、釜の汚れは、不溶・不融性の異物となり、製品であるポリアミド樹脂に混入して、このポリアミド樹脂から得られる成形体の品質低下を生じる。

【0005】 上記問題点を解決する目的で、特公昭 51-24297 号公報、特公昭 51-25065 号公報、特公昭 51-25066 号公報、特公昭 51-41906 号公報には、ポリアミド製造時に、次亜リン酸ソーダ

などのリン化合物、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属化合物を添加する方法が開示されている。ところが、これらの方法はゲル化抑制にある程度効果を有するが、ゲル化抑制の程度が低く根本的な解決策とはならない。

【0006】 そこで、更なるゲル化抑制を目的として、特開平 2-41318 号公報には、ポリアミド中に含まれるトリアミンの量を規制する方法が記載されているが、そのみではポリアミドの種類によってはゲル化抑制が不十分となる。

【0007】 上記のごとく、ポリアミドのゲル化抑制を目的とした提案は多数あるが、今だ決定的な方法が無いのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ゲル化が抑制され、かつ酸素バリアー性を有するポリアミド樹脂の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ポリアミド樹脂の製造を（1）連続工程とする、（2）原料調合工程からアミド化工程へジカルボン酸及びジアミンを供給する際の供給精度を特定範囲とする、（3）アミド化工程において存在する水の量を極力低減する、（4）ポリアミド樹脂の滞留時間を短縮することにより、ポリアミド樹脂のゲル化が著しく抑制されることを見だし、本発明に至った。

【0010】 即ち、本発明は、ジアミン成分の 70 モル%以上が m -キシリレンジアミンであり、かつ、イミノ化合物に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の合計の二級アミドに基づく窒素に対するモル比（モル%）で表わされる三級窒素の含有量が 0.5 モル%以下であるポリアミド樹脂の製造方法であって、原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程から主として構成される連続工程からなり、原料調合工程からアミド化工程へジカルボン酸及びジアミンを供給する際の供給精度 C/A （モル比：ジカルボン酸/ジアミン酸）が 1.025～0.975 の範囲であり、かつ、アミド化工程においてジアミンとジカルボン酸より生成するアミノカルボン酸塩の水溶液濃度である塩濃度が 80 wt % 以上であり、さらに、原料のアミド化工程への供給開始からポリアミド樹脂の取り出しまでに要する時間である滞留時間が 210 分以下であることを特徴とするポリアミド樹脂の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明におけるポリアミド樹脂は、ポリアミドを構成するジアミン成分の 70 モル%以上が m -キシリレンジアミン（MXD）である。ポリアミドを構成するジアミン成分の内、MXD が 70 モル%未満であると、酸素バリアー性が著しく低下する。本発明におけるポリアミド樹脂は、好ましくは、ポリアミドを構成するジアミン成分の内、MXD が 75 モル%以上

であるのがよく、更に好ましくは 80 モル%以上である。

【0012】本発明におけるポリアミド樹脂を構成する成分は、ジアミン成分の内、MXD が 70 モル%以上であれば特に限定されないが、上記ポリアミド樹脂の構成としては、MXD とアジピン酸 (AA) から得られる m-キシリレンアジパミド (MXD-6)、MXD とセバシン酸 (以下、SA と略することもある。) から得られる m-キシリレンセバカアミド (MXD-10)、MXD とイソフタル酸 (以下、IPA と略することもある。) から得られる m-キシリレンイソフタルアミド (MXD-1)、が好ましい。また、MXD と、上記の AA、SA、IPA の中から選ばれる 2 種もしくは 3 種を任意の割合で組み合わせてなる酸成分とから得られる共重合ポリアミドも好ましい。

【0013】本発明におけるポリアミド樹脂を構成するジアミン成分としては、MXD 以外のジアミンも、ジアミン成分の内、30 モル%未満の範囲で使用できる。このようなジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4,4'-アミノヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン類、パラキシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。これらは、2 種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。上記のジアミン成分の中でもヘキサメチレンジアミン、パラキシリレンジアミンが好ましい。

【0014】本発明におけるポリアミド樹脂を構成する酸成分としては上記 AA、SA、IPA 以外に、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類が使用できる。これらは、2 種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。

【0015】さらに、上記、ジアミン成分、酸成分以外にも、ε-カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類も共重合成分として使用できる。共重合成分として使用する場合は、ε-カプロラクタムが好ましい。

【0016】本発明におけるポリアミド樹脂は、三級窒素の含有量が 0.5 モル%以下である必要がある。本発明において、「三級窒素の含有量」とは、イミノ化合物

に基づく窒素と三級アミドに基づく窒素の含有量の合計を示す。本発明において、「三級窒素の含有量」は、二級アミドに基づく窒素に対するモル比 (モル%) で表わす。三級窒素の含有量を 0% とすることは困難であるが、三級窒素含有量が少ないほどゲル化に対する分子量依存性が小さくなり、品質の安定したポリアミド樹脂が得られ、該ポリアミド樹脂から形成される成形体の品質も向上する。三級窒素の含有量が 0.5 モル%を超えると、低分子量域でもゲル化が生じ、ポリアミド樹脂、該ポリアミド樹脂から形成される成形体の品位低下をきたすだけでなく、反応釜の汚れを促進する。三級窒素の含有量は、好ましくは 0.48 モル%以下であるのがよく、さらに好ましくは 0.45 モル%以下である。

【0017】本発明のポリアミド樹脂の製造方法は、

(1) 原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程から主として構成される連続工程からなり、

(2) 原料調合工程からアミド化工程へジカルボン酸及びジアミンを供給する際の供給精度 C/A (モル比: ジカルボン酸/ジアミン酸) が 1.025~0.975 の範囲であり、(3) アミド化工程においてジアミンとジカルボン酸より生成するアミノカルボン酸塩の水溶液濃度である塩濃度が 80 wt% 以上であり、(4) 原料のアミド化工程への供給開始からポリアミド樹脂の取り出しまでに要する時間である滞留時間が 210 分以下であれば、他は特に限定されず、一般的なジアミンと、ジカルボン酸塩の水溶液からの製造方法や、生産性やコストダウンの点から水溶媒を使用せずにジアミンとジカルボン酸を直接製造する方法を用いることができる。

【0018】本発明の製造方法は、原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程から主として構成される連続工程からなる。即ち、原料の投入開始からポリマーの取り出しまでを連続工程とする。連続工程とすることにより、連続バッチ生産の場合の、釜残として残留した前バッチの一部や、釜の壁面や攪拌翼などに付着したポリマーが熱履歴を受けて三級窒素量の増加原因となることが防止され、後述のような滞留時間の大幅な短縮及び製造工程の清浄化が可能となり、三級窒素の含有量を低減させて、三級窒素の含有量を 0.5 モル%以下とでき、ゲル化を防止できる。

【0019】また、本発明の製造方法は、原料調合工程からアミド化工程へジカルボン酸及びジアミンを供給する際の供給精度 C/A (モル比: ジカルボン酸/ジアミン酸) を 1.025~0.975 の範囲とする。C/A が上記範囲外となると、ポリアミドの重合反応が大きく影響され、原料調合工程以降の工程における、反応制御が非常に困難となるだけでなく、場合によっては、目標とする重合度まで到達しないことがある。C/A は好ましくは、1.020~0.980 であるのがよく、さらに好ましくは 1.015~0.985 であるのがよい。

【0020】さらに本発明の製造方法は、ポリアミド樹脂製造時のアミド化工程におけるアミノカルボン酸塩の水溶液濃度（以下、塩濃度と略することもある。）を高くし、80wt%以上とする。塩濃度が80wt%未満であると、イミンの生成量が増加して、三級窒素の含有量を0.5モル%以下とできず、ゲル化し易くなる。塩濃度を高くすること（水溶媒の量は減少する）により、ポリアミド樹脂のゲル化が抑制される。その理由としては、例えば、高分子化学25 318（1968）によると、2分子の末端アミノ基からの脱アンモニア反応による三級窒素化合物であるイミン生成に対して、水素カチオンが触媒として働き反応を促進することが示されている。このことから考えて、塩濃度を高くする（逆に水溶媒の量は減少する。）ということは、アミノカルボン酸塩のイオン解離が起り難くなることとなり、結果として触媒作用を持つ水素カチオン濃度が減少してイミンの生成が抑制されることになる。ここで、生成したイミンは三官能性化合物であることから、末端カルボキシル基が反応すると三級アミドとなり三次元化してゲル化の原因となる。本発明において、塩濃度は好ましくは85wt%以上であるのがよい。

【0021】さらに本発明の製造方法は、原料のアミド化工程への供給開始からポリアミド樹脂の取り出しまでに要する時間である滞留時間を調整し、210分以下とする。滞留時間が210分を超えると、三級窒素の含有量が増加して0.5モル%以下とできなくなり、ゲル化が防止できなくなるだけでなく、ポリアミド樹脂の劣化による着色や分子量低下を誘発する。本発明において、滞留時間とは、ポリアミド製造に要する時間、即ち、原料（ジアミンとジカルボン酸）のアミド化工程への供給開始から、ポリマーの取り出しまでに要する時間を示す。本発明において、滞留時間は好ましくは190分以下、さらに好ましくは180分以下であるのがよい。

【0022】ポリアミド樹脂の製造において、重合温度もイミン生成に関与するが、イミン生成反応は、ジアミンとジカルボン酸の反応初期にも生じ、また、ポリアミドの構造、組成による融点や熔融粘度によっても、イミン生成に関与する温度が変化することから、本発明のポリアミド樹脂の製造方法において、重合温度はこれらの諸条件に応じて適宜設定され、特に限定されない。

【0023】なお、本発明のポリアミド樹脂の製造方法においては、本発明の作用を阻害しない範囲で必要に応じて、水酸化ナトリウムや酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物、次亜リン酸ソーダなどのリン化合物を、熱分解抑制を目的として、あるいは重縮合触媒として加えてもよい。

【0024】本発明のポリアミド樹脂の製造方法において、上記連続工程を主として構成する原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程の各工程を実施するための装置の構成や、実施条件は、上記（1）～

（4）の各条件の範囲内であれば特に限定されない。以下に、各工程について具体的に詳細を示す。

【0025】上記原料調合工程は、例えば、それぞれ原料であるジカルボン酸およびジアミンの熔融・貯蔵槽と、アミド化工程へジカルボン酸及びジアミンを供給する原料供給ポンプから構成される装置により実施される。ジカルボン酸は固体であることから、熔融・貯蔵槽において熔融・貯蔵される。ジカルボン酸の熔融・貯蔵温度は、ジカルボン酸の融点以上融点+20℃以下が好ましい。熔融・貯蔵温度を、必要以上に高温とすると、ジカルボン酸の熱劣化や熱分解が生じ、必要以上に低温とすると、不均一熔融となり、アミド化工程への原料供給精度が低下する。また、ジアミンの熔融・貯蔵温度は、ジアミンの融点以上融点+40℃以下が好ましい。ジカルボン酸と同様に、必要以上に高温とすると熱劣化や熱分解が生じ、必要以上に低温とすると、不均一熔融となり、アミド化工程への原料供給精度が低下する。ジカルボン酸およびジアミンは、熱酸化分解を抑制する目的で不活性ガス雰囲気下、例えば、窒素雰囲気下におくことが好ましい。原料調合工程においては、ポリアミド樹脂の熱酸化分解の抑制あるいは重縮合触媒として、アルカリ金属化合物やリン化合物の添加、及び塩濃度の調整を目的とした水溶媒の添加も可能である。

【0026】熔融・貯蔵槽においてそれぞれ熔融・貯蔵されたジカルボン酸とジアミンは、熔融・貯蔵槽から、各原料供給ポンプによって次工程のアミド化工程へ定量供給される。前述の原料調合工程からアミド化工程へジカルボン酸及びジアミンを供給する際の供給精度C/Aとは、この際のものである。原料供給ポンプは、特に限定されないが、プランジャーポンプを使用するのが好ましい。

【0027】上記アミド化工程は、原料調合工程から連続的に供給されてくるジアミンとジカルボン酸を重縮合反応によって低重合体とする工程である。アミド化工程を実施するための装置としては、パイプリアクター方式、スタティックミキサー方式、連続縦型攪拌槽方式などの反応装置を使用できるが、本発明においては、構造上液面制御が不要であり、耐圧性が優れ、設備費が安価であるパイプリアクター方式の反応装置を使用するのが好ましい。

【0028】パイプリアクター方式の反応装置を使用する場合、原料調合工程から供給されたジカルボン酸とジアミンは、パイプリアクター内で重縮合反応して、低重合体を形成する。低重合体の重合度の制御は、装置内温度、装置内圧及びパイプ内滞留時間によって調整できる。パイプ内滞留時間は、パイプリアクターのパイプ径、パイプ長、あるいは原料供給量を変化させることで調節できる。パイプリアクター方式の反応装置における反応条件は、所望のポリアミド樹脂の構造や重合度などによって異なるが、装置内温度は好ましくは110～3

00℃、さらに好ましくは120～290℃、特に好ましくは130～280℃であり、装置内圧は好ましくは1.2MPa以下、さらに好ましくは1.0MPa以下、特に好ましくは0.9MPa以下であり、パイプ内滞留時間は好ましくは5～120分、さらに好ましくは10～110分、特に好ましくは15～100分である。上記各反応条件が、上記範囲からはずれると、低重合体の重合度が低下したり、熱劣化や設備費の増大が生じやすくなる。

【0029】上記初期重合工程は、アミド化工程から連続的に供給される低重合体中の縮合水や、塩濃度の調整に使用した水を留出することによって、低重合体を高重合度化する工程である。初期重合工程を実施する装置としては、縦型攪拌槽や遠心薄膜式蒸発機などが使用できるが、本発明においては、反応条件の制御が簡便な縦型攪拌槽が好ましい。

【0030】縦型攪拌槽を使用する場合、生成する重合体の重合度は、装置内温度、装置内圧、及び装置内での滞留時間を変えることによって制御できる。縦型攪拌槽における好ましい反応条件は、以下の通りである。装置内温度は、好ましくは生成する重合体の融点以上融点+40℃以下、さらに好ましくは融点以上融点+35℃以下、特に好ましくは融点以上融点+30℃以下である。装置内圧は、好ましくは1.2MPa以下、さらに好ましくは1.0MPa以下、特に好ましくは0.9MPa以下である。装置内での滞留時間は、好ましくは10～150分、さらに好ましくは15～140分、特に好ましくは20～130分である。上記各反応条件が、上記範囲からはずれると、生成する重合体の重合度が低下したり、熱劣化や生産性の低下が生じやすくなる。

【0031】上記後期重合工程において、アミド化工程、初期重合工程を経過してきた重合体は所望する重合度に調整される。後期重合工程を実施する装置としては、二軸ルーダー、一軸ルーダー、セルフクリーニングリアクターなどが使用できるが、本発明においては、混練効果に優れ、しかも反応の制御が容易な二軸ルーダーの使用が好ましい。

【0032】二軸ルーダーを使用する場合、生成するポリアミド樹脂の重合度は、樹脂温度、ベント真空度、スクリュ一回転数、滞留時間を変えることによって制御できる。後期重合工程における反応条件は、所望のポリアミド樹脂の構造や重合度、カルボキシル末端基濃度とアミノ末端基濃度との比(CEG/AEG)などによって適宜設定できるが、二軸ルーダーにおける好ましい反応条件は、以下の通りである。樹脂温度は、好ましくはポリアミド樹脂の融点以上融点+50℃以下、さらに好ましくは融点以上融点+45℃以下である。ベント真空度は、好ましくは1～750hPa、さらに好ましくは1～700hPa、である。滞留時間は、好ましくは1～30分、さらに好ましくは1.5～25分、特に好まし

くは2～20分である。上記各反応条件が、上記範囲からはずれると、ポリアミド樹脂の重合度が低下したり、熱劣化や生産性低下、三級窒素の増加が生じやすい。

【0033】本発明におけるポリアミド樹脂の相対粘度(Rv)は、ポリアミド樹脂から得られる成形体の機械的特性の点から、1.85～3.5であるのが好ましい。Rvが1.85未満では分子量が小さすぎて機械的特性が低下しやすい。Rvが3.5を超えると重合に長時間を要しポリマーの劣化や好ましくない着色の原因となりやすく、生産性が低下しコストアップ要因となる。また、三級窒素の含有量を低減させてもゲル化が生じやすくなる。

【0034】本発明におけるポリアミド樹脂は、ゲル化時間は長いほど好ましいが、少なくとも7時間以上であることが好ましく、さらには8時間以上であるのが好ましい。

【0035】本発明におけるポリアミド樹脂の酸素透過係数は、その用途の点から、5以下であるのが好ましく、更に好ましくは4以下であるのがよい。酸素透過係数は、その値が小さいほど酸素を透過し難くなることを意味し、酸素透過係数の低い材料を用いた容器や包装材料は、食品、飲料品、医薬品、化粧品等の長期保存安定性に優れることになる。

【0036】本発明の製造法によって得られるポリアミド樹脂は酸素バリア性を有するフィルム、シート、容器、包装袋などに好適に使用できる。また、本発明によって得られるポリアミド樹脂を、例えばポリエチレンテレフタレートなどの酸素バリア性の小さい他のポリマーにブレンドすることにより、他のポリマーの酸素バリア性の改良も可能となる。

【0037】試験例

試験方法

(1)ゲル化時間

内容量約20mlの枝付き試験管に、100℃で24時間減圧乾燥した実施例及び比較例によって得られたポリアミド樹脂3gを入れ、減圧窒素置換を3回行なった後、30ml/分の窒素ガスを流しながら、260℃恒温のオイルバス中に浸漬し、所定時間加熱を行なった。加熱処理したポリアミド樹脂0.25gを、96%の硫酸25mlに室温下で16時間溶解した際の、不溶分を視認するまでに要した時間をゲル化時間とした。

【0038】(2)相対粘度(Rv)

実施例及び比較例によって得られたポリアミド樹脂、あるいは製造工程中で得られる低重合体、重合体それぞれ0.25gを、溶媒として96%の硫酸25mlに溶解して試料溶液とし、該試料溶液10mlをオストワルド粘度管にて20℃で溶媒及び試料溶液の測定した落下秒数より、下記の式1を用いて相対粘度(Rv)を求めた。

$$R_v = \frac{t}{t_0}$$

式1

t_0 : 溶媒の落下秒数

t : 試料溶液の落下秒数

【0039】(3) 三級窒素の含有量

実施例及び比較例によって得られたポリアミド樹脂を、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)に溶解し、NMR分光器(Unity-500、バリアン社製)を用いて、炭素 13 (C^{13})のスペクトルを解析して、三級窒素の含有量を求めた。

【0040】(4) 酸素透過係数

実施例及び比較例によって得られたポリアミド樹脂の酸

$$CEG(\text{meq/kg}) = \frac{(A-B) \times N \times f}{W \times 1000} \times 10^6 \quad \text{式2}$$

A : 滴定量 (ml)

B : 溶液のブランク滴定量 (ml)

N : エタノール性水酸化カリウムの濃度 (mol/L)

f : エタノール性水酸化カリウムのファクター

W : ポリアミド樹脂重量

【0042】(6) アミノ末端基濃度 (AEG)

$$AEG(\text{meq/kg}) = \frac{(A-B) \times N \times f}{W \times 1000} \times 10^6 \quad \text{式3}$$

A : 滴定量 (ml)

B : 溶媒のブランク滴定量 (ml)

N : エタノール性塩酸の濃度 (mol/L)

f : エタノール性塩酸のファクター

W : ポリアミド樹脂重量

【0043】2. 試験結果

上記試験結果を表1に示す。なお、製造工程中で得られる低重合体、重合体の相対粘度については、下記の実施例、比較例中に記載した。

【0044】

【実施例】実施例1

原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程、後期重合工程より構成されるポリアミドの連続製造工程において、原料調合工程で溶融・貯蔵槽において170℃で溶融したアジピン酸(AA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを3.048kg/hrの供給量で、また同じく原料調合工程で溶融・貯蔵槽において60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)を2.828kg/hrの供給量で、それぞれブランチャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程においてパイプリアクターに供給された原料を、装置内圧が0.15MPa、装置内温度が170℃から245℃へ昇温する条件下で、約35分

間滞留させてアミド化反応を行ない、重合度が R_v で1.45の低重合体を得た。該低重合体を、初期重合工程における、攪拌翼と反応によって生成する縮合水を留出するための留出管を備えた縦型攪拌槽へ連続的に供給した。初期重合工程では、装置内温度265℃、大気圧の条件下で約50分間滞留させてさらに高重合度化を行った。高重合度化によって得られた重合体の重合度は R_v で1.85であった。該重合体を、ギヤーポンプを用い、8kg/hrの供給量で、後期重合工程における二軸ルーダー(東芝機械(株)製、TEM-37BS)へ供給した。後期重合工程においては、樹脂温度265℃、ベント真空度500hPa、スクリー回転数150rpmの条件下で約5分間滞留させた後、水中へ吐出し、カッターでカッティングしてポリアミド樹脂を得た。滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は90分であった。

【0041】(5) カルボキシル末端基濃度 (CEG)
実施例及び比較例によって得られたポリアミド樹脂0.2gに、ベンジルアルコール10mlを加え、180±5℃にて5分間で溶解させて溶解液とした。該溶解液を水中にて15秒間冷却し、フェノールフタレンを指示薬として、1/2規定エタノール性水酸化カリウムで滴定し、下記式2を用いてカルボキシル末端基濃度(CEG)を求めた。

実施例及び比較例によって得られたポリアミド樹脂0.6gを、フェノール/エタノール(vol比4/1)50mlに溶解し、水/エタノール(vol比3/2)20mlを加え、指示薬メチルオレンジを加え、1/10規定エタノール性塩酸水溶液で滴定し、下記式3を用いてアミノ末端基濃度(AEG)を求めた。

間滞留させてアミド化反応を行ない、重合度が R_v で1.45の低重合体を得た。該低重合体を、初期重合工程における、攪拌翼と反応によって生成する縮合水を留出するための留出管を備えた縦型攪拌槽へ連続的に供給した。初期重合工程では、装置内温度265℃、大気圧の条件下で約50分間滞留させてさらに高重合度化を行った。高重合度化によって得られた重合体の重合度は R_v で1.85であった。該重合体を、ギヤーポンプを用い、8kg/hrの供給量で、後期重合工程における二軸ルーダー(東芝機械(株)製、TEM-37BS)へ供給した。後期重合工程においては、樹脂温度265℃、ベント真空度500hPa、スクリー回転数150rpmの条件下で約5分間滞留させた後、水中へ吐出し、カッターでカッティングしてポリアミド樹脂を得た。滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は90分であった。

【0045】実施例2～4、6

ポリアミド樹脂の組成、塩濃度、滞留時間を表1に示す構成とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。

【0046】実施例5

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融したアジピン酸(AA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量

%となるよう溶解し、これを3.048kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)の90重量%水溶液を3.142kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を50分、初期重合工程における滞留時間を50分、後期重合工程における滞留時間を8分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工程によって得られた低重合体の重合度はRvで1.55、初期重合工程によって得られた重合体の重合度はRvで1.90、滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は108分であった。

【0047】実施例7

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融した表1に示す割合のアジピン酸(AA)とセバシン酸(SA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを3.516kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)を2.828kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を40分、初期重合工程における滞留時間を51分、後期重合工程における滞留時間を5分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工程によって得られた低重合体の重合度はRvで1.60、初期重合工程によって得られた重合体の重合度はRvで1.90、滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は96分であった。

【0048】実施例8

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融した表1に示す割合のアジピン酸(AA)とイソフタル酸(IPA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを3.133kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)の85重量%水溶液を3.327kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を50分、初期重合工程における滞留時間を54分、後期重合工程における滞留時間を6分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工程によって得られた低重合体の重合度は

Rvで1.60、初期重合工程によって得られた重合体の重合度はRvで1.95、滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は110分であった。

【0049】実施例9

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融したアジピン酸(AA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを3.048kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)とヘキサメチレンジアミン(HMDA)の混合物を2.745kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を39分、初期重合工程における滞留時間を50分、後期重合工程における滞留時間を6分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工程によって得られた低重合体の重合度はRvで1.45、初期重合工程によって得られた重合体の重合度はRvで1.90、滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は95分であった。

【0050】実施例10

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融したアジピン酸(AA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを3.048kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)とε-カプロラクタム(CLM)の混合物を2.780kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を44分、初期重合工程における滞留時間を50分、後期重合工程における滞留時間を6分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工程によって得られた低重合体の重合度はRvで1.53、初期重合工程によって得られた重合体の重合度はRvで1.85、滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は100分であった。

【0051】比較例1

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融したアジピン酸(AA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを3.145kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽にお

いて60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)を2.828kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を54分、初期重合工程における滞留時間を65分、後期重合工程における滞留時間を6分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工程によって得られた低重合体の重合度は R_v で1.45、初期重合工程によって得られた重合体の重合度は R_v で1.77、滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は125分であった。

【0052】比較例2

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融したアジピン酸(AA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを2.9137kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)を2.828kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を62分、初期重合工程における滞留時間を70分、後期重合工程における滞留時間を6分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工程によって得られた低重合体の重合度は R_v で1.51、初期重合工程によって得られた重合体の重合度は R_v で1.75、滞留時間(原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間)は138分であった。

【0053】比較例3

反応釜に、14614重量部のアジピン酸(AA)を仕込み、十分窒素置換を行ない、窒素雰囲気下に加熱して170℃でAAを均一融解した。そこへ13346.62重量部のm-キシリレンジアミン(MXD)を攪拌下に連続的に滴加した。滴加に要した時間は350分で、この間に装置内温度を245℃まで昇温させた。引き続き200分間で装置内温度を260℃まで昇温させた後、残りの272.38重量部のMXDを60分間で連続的に滴加した。滴加終了後、同温度で更に60分間反応させた後、内容物をストランド状で水中へ吐出し、ポリアミド樹脂を得た。なお、反応によって生成する水はコンデンサーを通して系外へ留出させた。

【0054】比較例4

加圧式反応釜に、14614重量部のアジピン酸(AA)、13619重量部のm-キシリレンジアミン(MXD)、酢酸ナトリウム14.96重量部、次亜リン酸ソーダ30.94重量部、及び水28233重量部を仕

込み、密閉下60分間でジャケット温度を275℃まで昇温した。釜内圧を1MPaに調圧して水抜きを行ないながら反応させた。反応温度は水の留出とともに上昇し、昇温開始から295分で240℃まで達した。この時点で放圧を開始し、70分間で常圧とした。この間に反応温度は260℃まで上昇した。同温度で更に60分間反応を続けた後、内容物をストランド状で水中へ吐出し、ポリアミド樹脂を得た。

【0055】比較例5

反応釜に、20224重量部のセバシン酸(SA)を仕込み、十分窒素置換を行ない、窒素雰囲気下に加熱して170℃でSAを均一融解した。そこへ13346.62重量部のm-キシリレンジアミン(MXD)を攪拌下に連続的に滴加した。滴加に要した時間は330分で、この間に装置内温度を245℃まで昇温させた。引き続き180分間で装置内温度を260℃まで昇温させた後、残りの272.38重量部のMXDを60分間で連続的に滴加した。滴加終了後、同温度で更に60分間反応させた後、内容物をストランド状で水中へ吐出し、ポリアミド樹脂を得た。なお、反応によって生成する水はコンデンサーを通して系外へ留出させた。

【0056】比較例6

加圧式反応釜に仕込む原料の配合を、アジピン酸(AA)を10230重量部、セバシン酸(SA)を6067重量部、m-キシリレンジアミン(MXD)を13619重量部、及び水12821重量部とした以外は、比較例4と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、滞留時間は460分であった。

【0057】比較例7

加圧式反応釜に仕込む原料の配合を、アジピン酸(AA)を2923重量部、イソフタル酸(IPA)を13290重量部、m-キシリレンジアミン(MXD)を13619重量部、及び水29832重量部とした以外は、比較例4と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、滞留時間は470分であった。

【0058】比較例8

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融したアジピン酸(AA)に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを3.048kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において60℃に加熱したm-キシリレンジアミン(MXD)とヘキサメチレンジアミン(HMDA)の混合物を2.687kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター(内径20A、長さ13.5m)へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を42分、初期重合工程における滞留時間を50分、後期重合工程における滞留時間を6分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工

程によって得られた低重合体の重合度は R_v で1.58、初期重合工程によって得られた重合体の重合度は R_v で1.90、滞留時間（原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間）は98分であった。

【0059】比較例9

加圧式反応釜に仕込む原料の配合を、アジピン酸（AA）を14614重量部、 m -キシリレンジアミン（MXD）を8171重量部、ヘキサメチレンジアミン（HMDA）を4648重量部、及び水14772重量部とした以外は、比較例4と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、滞留時間は490分であった。

【0060】比較例10

原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において170℃で溶融したアジピン酸（AA）に、それぞれ酢酸ナトリウムを0.102重量%、次亜リン酸ソーダを0.212重量%となるよう溶解し、これを3.048kg/hの供給量で、また同じく原料調合工程で、溶融・貯蔵槽において60℃に加熱した m -キシリレンジアミン（MXD）と ϵ -カプロラクタム（CLM）の混合物を2.640kg/hの供給量で、プランジャーポンプを用いて連続的にアミド化工程におけるパイプリアクター（内

径20A、長さ13.5m）へ供給した。アミド化工程以降は、アミド化工程における滞留時間を45分、初期重合工程における滞留時間を55分、後期重合工程における滞留時間を6分とした以外は、実施例1と同様にして、ポリアミド樹脂を得た。なお、アミド化工程によって得られた低重合体の重合度は R_v で1.63、初期重合工程によって得られた重合体の重合度は R_v で1.85、滞留時間（原料のアミド化工程への供給開始から、ポリマーを吐出するまでに要した時間）は106分であった。

【0061】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂の製造方法は、ゲル化が抑制され、酸素バリア性に優れたポリアミド樹脂を得ることができる。本発明によって得られるポリアミド樹脂は酸素バリア性に優れることから、食品、飲料品、医薬品、化粧品などを収容する容器や包装袋、あるいはフィルム、シートなどに広く応用でき、収容物の酸素による食味や風味、効能の変化を抑制して長時間の保存が可能となる。また、ゲル化が抑制されていることから、製造時における生産性向上及び得られるポリアミド樹脂の品質向上が達成できる。

【表1】

	ポリアミド樹脂				塩濃度 (wt%)	C/A モル比	滞留 時間 (min)	末端基濃度 (meq/kg)		相対 粘度 (Rv)	三級 窒素 (モル%)	ゲル化 時間 (hrs)	酸素透過係数 (ml・m/m ² ・day ・MPa×10 ⁻⁴)
	ジカルボン酸成分		ジアミン成分					CEG	AEG				
	種類	モル%	種類	モル%									
実施例 1	AA	100	MXD	100	100	1.000	90	74	72	2.26	0.28	17.5	2.8
実施例 2	AA	100	MXD	100	100	1.010	105	88	65	2.11	0.41	44.5	3.0
実施例 3	AA	100	MXD	100	100	1.005	100	81	70	2.15	0.38	41.5	2.9
実施例 4	AA	100	MXD	100	100	0.995	103	68	74	2.10	0.29	31.5	3.1
実施例 5	AA	100	MXD	100	90	1.000	108	71	73	2.19	0.39	14.0	2.8
実施例 6	SA	100	MXD	100	100	1.000	92	73	68	2.21	0.34	16.5	3.3
実施例 7	AA SA	60 40	MXD	100	100	1.000	96	71	72	2.20	0.33	17.0	3.2
実施例 8	AA IPA	80 20	MXD	100	85	1.000	110	75	71	2.26	0.30	18.5	2.7
実施例 9	AA	100	MXD HMDA	80 20	100	1.000	95	69	72	2.17	0.35	18.5	3.4
実施例 10	AA	100	MXD CLM	90 10	100	1.000	100	76	68	2.12	0.26	19.0	3.6
比較例 1	AA	100	MXD	100	100	1.035	125	93	56	1.81	0.32	61.5	2.9
比較例 2	AA	100	MXD	100	100	0.960	138	56	77	1.78	0.42	53.5	3.0
比較例 3	AA	100	MXD	100	100	1.000	670	74	67	2.18	0.62	5.5	3.0
比較例 4	AA	100	MXD	100	50	1.000	485	73	71	2.23	0.73	2.5	2.8
比較例 5	SA	100	MXD	100	100	1.000	630	71	70	2.22	0.58	6.0	3.3
比較例 6	AA SA	70 30	MXD	100	70	1.000	460	74	70	2.19	0.69	3.5	3.2
比較例 7	AA IPA	20 80	MXD	100	50	1.000	470	73	71	2.26	0.68	3.5	3.1
比較例 8	AA	100	MXD HMDA	65 35	100	1.000	98	72	68	2.23	0.66	3.0	5.4
比較例 9	AA	100	MXD HMDA	60 40	65	1.000	490	70	71	2.21	0.71	2.5	5.9
比較例 10	AA	100	MXD CLM	60 40	100	1.000	106	76	68	2.13	0.53	6.5	6.1

AA アジピン酸
SA セバシン酸
IPA イソフタル酸

MXD m -キシリレンジアミン
HMDA ヘキサメチレンジアミン
CLM ϵ -カプロラクタム



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 健太
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株
式会社ポリマー開発センター内

Fターム(参考) 4J001 DA01 EB02 EB04 EB05 EB06
EB07 EB09 EB14 EB33 EB35
EB37 EB46 EC02 EC04 EC05
EC06 EC07 EC08 EC09 EC14
EC47 EC48 GA00 GB00 GB06
JA12 JA13 JB29